

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07082450 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 03 . 95**

(51) Int. Cl.

C08L 33/00
H01G 9/022
H01M 6/18

(21) Application number: **05189207**

(22) Date of filing: **30 . 06 . 93**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TONOMURA TADASHI**
MIYAMOTO YOSHIKO
UEMACHI YASUSHI

(54) **ELECTROLYTE SHEET**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an electrolyte sheet formable to a thin and large-area sheet, having excellent conductivity and usable as an electrochemical element such as battery, electric double layer capacitor, etc.

CONSTITUTION: This electrolyte sheet is composed of a copolymer of acrylonitrile and methyl acrylate, methyl methacrylate or vinyl acetate, an aprotic solvent

solution of a salt and powder of electrically insulating inorganic substance containing alumina or silica. The electrically insulating inorganic substance powder containing alumina or silica acts as cross-linking points in a gelatinous substance formed by the copolymer and the aprotic solvent containing a salt as a solute to give an electrolyte sheet having excellent shape-retaining property and high mechanical strength without lowering the conductivity.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-82450

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/00	L H T			
H 0 1 G 9/022				
H 0 1 M 6/18	A			
	E	9375-5E	H 0 1 G 9/ 02	
			審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)	

(21)出願番号 特願平5-189207

(22)出願日 平成5年(1993)6月30日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 外郎 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 宮本 佳子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 上町 裕史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

(54)【発明の名称】 電解質シート

(57)【要約】

【目的】 電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学素子に用いることができる、薄形化、大面積化が可能な伝導性に優れた電解質シートを提供する。

【構成】 アクリロニトリルとアクリル酸メチルもしくはメタクリル酸メチルまたは酢酸ビニルとの共重合体と、塩を溶解した非プロトン性溶媒と、アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末より成る。アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質粉末は、共重合体と塩を溶解した非プロトン性溶媒で形成するゲル状物質内において架橋点として作用し、伝導度を下げることなく自己形状保持性に優れた機械強度の高い電解質シートを与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタクリル酸メチルとの共重合体と、塩を溶解した非プロトン性溶媒と、アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末よりなることを特徴とする電解質シート。

【請求項2】 前記電気絶縁性無機粉末が、表面をビニルモノマーの重合体で改質されたアルミナあるいはシリカを含む請求項1記載の電解質シート。

【請求項3】 前記ビニルモノマーがアクリル酸メチルあるいはメタクリル酸メチルである請求項2記載の電解質シート。

【請求項4】 アクリロニトリルと酢酸ビニルとの共重合体と、塩を溶解した非プロトン性溶媒と、アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末よりなることを特徴とする電解質シート。

【請求項5】 前記電気絶縁性無機粉末が、表面をビニルモノマーの重合体で改質されたアルミナあるいはシリカを含む請求項4記載の電解質シート。

【請求項6】 前記ビニルモノマーが酢酸ビニルである請求項5記載の電解質シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池、キャパシター、センサー、表示素子、記録素子等の電気化学素子に用いられる電解質シートに関する。

【0002】

【従来の技術】シート状の電解質を用いることで、A4版、B5版等の大面積でしかも薄形の電池、電気二重層キャパシタ、あるいはエレクトロクロミック表示素子等の電気化学デバイスを得ることができる。このような目的に合った電解質として、(a)リチウム塩を溶解した有機溶媒をポリフッ化ビニリデンの共重合体でゲル化した電解質(特開昭58-75779号公報)や、(b)イオン伝導性の無機化合物に可塑性樹脂を複合化することで可撓性を付与し、機械的衝撃に対しても破損しにくい固体電解質シートとする試み(特開昭63-245871号公報)、(c)ポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩とからなるフィルム加工が可能な高分子固体電解質('Fast Ion Transport in Solid' P. Vanishsta et. al., Eds. P. 131 (1979) North Holland Publishing Co.)などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述の(a)は大面積、たとえば100cm²で、かつ厚みが200μm程度のシート状とした場合、それ自身で形状を保持するのは困難であるし、長期に渡って保存していると溶媒の浸み出しが起り収縮が起り形状が変化する欠点がある。また、(b)は溶媒を含んでいないので、通常の可塑性樹脂フィルムと同様に大面積でかつ薄膜化が可能

で、また上述のような形状の変化は無いが、可塑性樹脂と混合される無機化合物のイオン伝導度は大きいものである室温で10⁻³S/cm程度であり、十分なシート形成能を与えるために絶縁性の可塑性樹脂を大量に混合するので、さらに伝導度は一桁から二桁小さくなり、室温で10⁻⁴~10⁻⁵S/cm程度の伝導度がせいぜい得られるのみである。さらに、(c)はシート形成能が十分あり厚みが200μm以下であっても大面積のフィルムが得られるが、イオン伝導度は(b)よりもさらに低く10⁻⁵~10⁻⁶S/cm程度しか得られないと云う欠点がある。従って、本発明の目的は、厚みが200μm以下であっても大面積で、保存中における溶媒の浸み出しが起らず形状の変化がなく、しかも室温で10⁻³S/cm程度以上の高いイオン伝導度を有する電解質シートを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の電解質シートは、アクリロニトリルとアクリル酸メチルもしくはメタクリル酸メチルまたは酢酸ビニルとの共重合体と、塩を溶解した非プロトン性溶媒と、アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末より成ることを特徴とする。

【0005】

【作用】本発明の電解質シートは、特定の共重合体であるアクリロニトリルとアクリル酸メチルもしくはメタクリル酸メチルまたは酢酸ビニルとの共重合体と、アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末とを含んでおり、塩を溶解した非プロトン性溶媒が共重合体の作用によりゲル化した際、ゲル内に在ってアルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末は、共重合体の架橋点として作用し、共重合体分子が絡まった編目構造が発達し、塩を溶解した非プロトン性溶媒を有効に保持するため、長期間に渡り保存しておいても溶媒の浸み出しは全く起こらない。アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末が架橋点として作用することにより、大面積で200μm以下の厚さであっても可撓性に富んだ機械強度の高い自己支持性に優れた電解質シートとなる。

【0006】本発明の電解質シートを得るには、先ず、塩を溶解した非プロトン性の溶媒(以下、電解液と記す)にアクリロニトリルとアクリル酸メチルもしくはメタクリル酸メチルまたは酢酸ビニルとの共重合体(以下、PAN-MAもしくはPAN-MMAまたはPAN-VAと記す)の粉末を溶解する。溶解して得られた粘性液体中に、予め乾燥したアルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末を添加し、均一に分散する。得られた分散液をガラス板上に展開したのち0℃以下に冷却することで作製する。

【0007】PAN-MAもしくはPAN-MMAは、平均分子量が2万~10万のものが好ましい。2万より

小さいと、冷却してもゲル化が起こらず自己支持性のあるシートとならない。10万より大きいと、粘性液体の粘度が高くなり、アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末が均一分散されず均一な膜が得られない。粘性液体の粘度を下げるのに、加熱、溶媒による希釈が有効であるが、分子量が10万以上になると、加熱温度を上げれば分散に必要な粘度に下がる前に共重合体の熱分解が起こる。また、希釈剤を用いると凝固が起こり、共重合体と溶媒とが分離する。PAN-MAもしくはPAN-MMAの共重合モル比は、PAN:MAもしくはMMA=95:5~60:40が好ましい。この範囲内であると、共重合体は電解液に溶解し、アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性無機物質の粉末の分散に好適な粘度(約500~3000cps)の粘性液体が得られる。

【0008】また、PAN-VAは、平均分子量が10万~100万のものが好ましい。10万より小さいと、冷却してもゲル化が起こらず自己形状保持性のあるシートとならない。100万より大きいと、粘性液体の粘度が高くなり、絶縁性無機物質の粉末が均一分散されず均一な膜が得られない。粘性液体の粘度を下げるのに、加熱、溶媒による希釈が有効であるが、分子量が100万以上になると、加熱温度を上げれば分散に必要な粘度に下がる前に共重合体の熱分解が起こる。また、希釈剤を用いると凝固が起こり、共重合体と溶媒とが分離する。PAN-MAの共重合モル比は、PAN:VA=99:1~80:20が好ましい。この範囲内であると、共重合体は電解液に溶解し、絶縁性無機物質粉末の分散に好適な粘度(約500~3000cps)の粘性液体が得られる。

【0009】電解液に用いる塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 NaBF_4 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、安息香酸アンモニウム、あるいは酒石酸アンモニウム等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が用いられる。塩の濃度は0.5M~1.5Mが最も高いイオン伝導度が得られるので好ましい。電解液に用いる非プロトン性の溶媒としては、ブチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、アセトニトリルあるいはこれらの混合物が用いられる。

【0010】アルミナあるいはシリカを含む電気絶縁性の無機物質の粉末としては、アルミナ粉末、シリカゲル粉末、多孔質ガラス粉末、溶融ガラス粉末、珪酸アルミニウム粉末などが好適に用いられる。これらの粉末の形状は、球状、繊維状、板状いずれであってもよい。また、表面がビニルモノマーの重合体で改質したこれらの

無機物質の粉末を用いることで、共重合体を溶解した粘性の電解液内でのこれら粉末の均一分散が有効に達成できるとともに、より可撓性、弾性のある電解質シートとすることができる。ビニルモノマーとしては、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ブタジエン、イソプレン等を用いることができる。中でも、ゲルを形成するPAN-MA、PAN-MMAまたはPAN-VA共重合体の成分であるアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルまたは酢酸ビニルを用いると、さらに高い均一性と機械的強度が得られるので好ましい。

【0011】無機物質粉末の表面は、ビニルモノマーの重合体により次のようにして改質される。無機物質粉末を水媒体中に懸濁し、アルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウムあるいは過硫酸アンモニウムを加え、無機物質粉末表面に難溶性の複塩を形成する。次に、ビニルモノマーを懸濁液に加えると、複塩が重合開始剤として作用し、粉体表面でビニルモノマーの重合が起こり、ビニルモノマーの重合体により表面が被覆され改質される。あるいは複塩を形成することなく、無機物質粉末の懸濁液にビニルモノマーを加えたのち、アミン類を重合開始剤として用いてビニルモノマーの重合体を表面に形成してもよい。無機粉末の添加量は特に制限はないが、良好な機械強度と高いイオン伝導性を得るには、電解液と共重合体の合計の重量に対し0.5%から10%の範囲であることが好ましい。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【実施例1】 LiBF_4 を4.6g溶かしたエチレンカーボネート(以下、ECと記す)ースルホラン(以下、SLと記す)(EC:SL=1:1容積比)混合溶媒よりなる電解液40g中に、PANとMAの共重合モル比が90:10、平均分子量が45,000のPAN-MA共重合体粉末を6.0g加え、150℃に加熱して透明な粘性溶液とした後、アセトニトリル60gを加えて希釈し、粘度が1550cpsの溶液を調製する。次に、多孔性のシリカゲル粉末(富士デビソン社製サイロイド404、平均粒径5.2 μm 、比表面積300 m^2/g)2gを、蒸留水50mlに分散したのち、セチルトリエチルアンモニウムブロマイドを0.7mmol、過硫酸カリウムを0.2mmol加え、さらにメタクリル酸メチルを3.5mmolを加えた後、60℃で17時間重合を行う。沈澱物をメタノールで洗浄した後、80℃で72時間真空乾燥して、表面を改質したシリカゲル粉末を得る。

【0013】このようにして調製したシリカゲル粉末1.5gを先に調製した溶液に加え、ホモジナイザーで均一に分散して懸濁液を得る。この懸濁液を、直径90mmのガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下

で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイナス20℃に冷却することで厚さ120μmの電解質シートAを得る。電解質シートAは、ガラスシャーレから容易に剥がれ、可撓性に富んだ膜で、直径50mmの円柱の外周に沿って折り曲げる試験を3000回繰り返した後も破れることはなかった。このシートを直径12.5mmの円板に打ち抜き、リチウム円板に挟んで伝導度を測定したところ、20℃で $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 、マイナス20℃で $2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ の高伝導度を与えた。

【0014】〔比較例1〕LiBF₄を4.6g溶かしたEC-SL (EC:SL=1:1容積比) 混合溶媒よりなる電解液40g中に、PANとMAの共重合モル比が90:10、平均分子量が45,000のPAN-MA共重合体粉末を6.0g加え、150℃に加熱して透明な粘性溶液とした後、アセトニトリル60gを加えて希釈し粘度が1550cpsの溶液を調製する。この溶液を、直径90mmのガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイナス20℃に冷却することで厚さ670μmの電解質シートBを得る。電解質シートBは、直径90mmの膜としてガラスシャーレから剥がすことが可能であるが、電解質シートAに比べ破れや易く慎重な取扱いが必要であった。流延する量を1/5に減らして、より薄い電解質シートの製膜を試みたが、できた膜は、自己保持性に乏しく、ガラスシャーレから剥がすことは困難で、また破れやすく取扱いが極めて困難であった。

【0015】〔実施例2〕LiBF₄を4.6g溶かしたEC-プロピレンカーボネート (以下、PCと記す) (EC:PC=1:1容積比) 混合溶媒よりなる電解液40g中に、PANとMAの共重合モル比が75:25、平均分子量が43,000のPAN-MA共重合体粉末を6.0g加え、150℃に加熱して透明な粘性溶液とした後、アセトニトリル60gを加えて希釈し、粘度が2950cpsの溶液を調製する。次に、150℃で17時間真空乾燥したアルミナ粉末 (住友化学工業製、低ソーダアルミナ粉末AL-M41、中心粒径1.9μm) 3gを、蒸留水50mlに分散したのち、セルトリエチルアンモニウムブロマイドを0.7mmol、過硫酸カリウムを0.2mmol加え、さらにステレンを3.5mmolを加えた後、60℃で17時間重合を行う。沈殿物をメタノールで洗浄した後、80℃で72時間真空乾燥して、表面を改質したアルミナ粉末を得る。

【0016】このようにして調製したアルミナ粉末1.5gを先に調製した溶液に加え、ホモジナイザーで均一に分散して懸濁液を得る。この懸濁液を、直径90mmのガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイ

ナス20℃に冷却することで厚さ160μmの電解質シートCを得る。電解質シートCは、ガラスシャーレから容易に剥がれ、可撓性に富んだ膜で、直径50mmの円柱の外周に沿って折り曲げる試験を3000回繰り返した後も破れることはなかった。このシートを直径12.5mmの円板に打ち抜き、リチウム円板に挟んで伝導度を測定したところ、20℃で $9 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 、マイナス20℃で $8 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ の高伝導度を与えた。

10 【0017】〔比較例2〕実施例2と同様にして調製した、PAN-MA共重合体粉末を溶解し、アセトニトリルで希釈した電解液を、直径90mmのガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイナス20℃に冷却することで厚さ550μmの電解質シートDを得る。電解質シートDは、直径90mmの膜としてガラスシャーレから剥がすことが可能であるが、電解質シートCに比べ破れや易く慎重な取扱いが必要であった。流延する量を1/5に減らして、より薄い電解質シートの製膜を試みたが、できた膜は、自己保持性に乏しく、ガラスシャーレから剥がすことは困難で、また破れやすく取扱いが極めて困難であった。

20 【0018】〔比較例3〕PANとMAの共重合体粉末に換えて平均分子量が51,000のポリアクリロニトリル粉末を実施例2と同様の電解液に加え、加熱したところ、150℃以上に熱しても粉末が溶解せずに一部残り、加熱し続けると黄色に変色しはじめポリアクリロニトリルの分解が起こった。一部未溶解のまま、アセトニトリル60mlを添加したところ、ポリアクリロニトリルの凝固が起こり、白色の固形物と溶液に分離した。

30 【0019】〔実施例3〕LiBF₄を4.6g溶かしたEC-SL (EC:SL=1:1容積比) 混合溶媒よりなる電解液40g中に、PANとVAの共重合モル比が97:3、平均分子量が200,000のPAN-V共重合体粉末を2.5g加え、150℃に加熱して透明な粘性溶液とした後、アセトニトリル40gを加えて希釈し、粘度が1250cpsの溶液を調製する。次に、多孔性のシリカゲル粉末 (富士デビソン社製サイロイド244、平均粒径1.8μm、比表面積300m²/g) 2.5gを蒸留水50mlに分散したのち、セルトリエチルアンモニウムブロマイドを0.7mmol、過硫酸カリウムを0.2mmol加え、さらに酢酸ビニルを3.8mmolを加えた後、60℃で17時間重合を行う。沈殿物をメタノールで洗浄した後、80℃で72時間真空乾燥して、表面を改質したシリカゲル粉末を得る。

40 【0020】このようにして調製したシリカゲル粉末0.5gを先に調製した溶液に加え、ホモジナイザーで均一に分散して懸濁液を得る。この懸濁液を、直径90mmのガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下

で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイナス20℃に冷却することで厚さ110μmの電解質シートEを得る。電解質シートEは、ガラスシャーレから容易に剥がれ、可撓性に富んだ膜で、直径50mmの円柱の外周に沿って折り曲げる試験を5000回繰り返した後も破れることはなかった。このシートを直径12.5mmの円板に打ち抜き、リチウム円板に挟んで伝導度を測定したところ、20℃で $8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、マイナス20℃で $8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の高伝導度を与えた。

【0021】【比較例4】実施例3と同様にして調製したアセトニトリルで希釈した電解液を、直径90mmのガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイナス20℃に冷却することで厚さ620μmの電解質シートFを得る。電解質シートFは、直径90mmの膜としてガラスシャーレから剥がすことが可能であるが、電解質シートEに比べ破れや易く慎重な取扱い必要であった。流延する量を1/5に減らして、より薄い電解質シートの製膜を試みたが、できた膜は、自己保持性に乏しく、ガラスシャーレから剥がすことは困難で、また破れやすく取扱いが極めて困難であった。

【0022】【実施例4】LiBF₄を4.6g溶かしたEC-PC(EC:PC=1:1容積比)混合溶媒よりなる電解液40g中に、PANとVAの共重合モル比が95:5、平均分子量が400,000のPAN-VA共重合体粉末を2.0g加え、150℃に加熱して透明な粘性溶液とした後、アセトニトリル40mlを加えて希釈して、粘度が1650cpsの溶液を調製する。次に、150℃で17時間真空乾燥したアルミナ粉末(住友化学工業製、低ソーダアルミナ粉末AL-M43、中心粒径3.0μm)3gを、蒸留水50mlに分散したのち、セチルトリエチルアンモニウムブロマイドを0.7mmol、過硫酸カリウムを0.2mmol加え、さらにスチレンを3.5mmolを加えた後、60℃で17時間重合を行う。沈澱物をメタノールで洗浄した後、80℃で72時間真空乾燥して、表面を改質したアルミナ粉末を得る。

【0023】このようにして調製したアルミナ粉末1.5gを先に調製した溶液に加え、ホモジナイザーで均一に分散して懸濁液を得る。この懸濁液を、直径90mm

のガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイナス20℃に冷却することで厚さ140μmの電解質シートGを得る。電解質シートGは、ガラスシャーレから容易に剥がれ、可撓性に富んだ膜で、直径50mmの円柱の外周に沿って折り曲げる試験を1000回繰り返した後も破れることはなかった。このシートを直径12.5mmの円板に打ち抜き、リチウム円板に挟んで伝導度を測定したところ、20℃で $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、マイナス20℃で $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の高伝導度を与えた。

【0024】【比較例5】実施例4と同様にして調製した、PAN-VA共重合体粉末を溶解し、アセトニトリルで希釈した電解液を、直径90mmのガラスシャーレに流延し、40cmHgの減圧下で60℃に加熱し、アセトニトリルを散逸させたのち、マイナス20℃に冷却することで厚さ680μmの電解質シートHを得る。電解質シートHは、直径90mmの膜としてガラスシャーレから剥がすことが可能であるが、電解質シートGに比べ破れや易く慎重な取扱いが必要であった。流延する量を1/5に減らして、より薄い電解質シートの製膜を試みたが、できた膜は、自己保持性に乏しく、ガラスシャーレから剥がすことは困難で、また破れやすく取扱いが極めて困難であった。

【0025】【比較例6】PAとVAの共重合体粉末に換えて平均分子量が51,000のポリアクリロニトリル粉末を実施例4と同様の電解液中に加え、加熱したところ、150℃以上に熱しても粉末が溶解せずに一部残り、加熱し続けると黄色に変色しはじめポリアクリロニトリルの分解が起こった。一部未溶解のまま、アセトニトリル60mlを添加したところ、ポリアクリロニトリルの凝固が起こり、白色の固形物と溶液に分離した。

【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明に従う電解質シートは、大面積でしかも200μm以下の薄膜状に製膜しても、自己形状保持性に富み、可撓性に優れ、しかも高い伝導度を与える。優れた機械強度および電気特性を兼ね備えた電解質シートであり、電池、電気二重層キャパシタ、エレクトロクロミック表示素子等の薄形大面積の電気化学素子に有効に用いることができる。